ECOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

SYNTHÈSES

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le *décembre* 1868

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE,

PAR JEAN-JULIEN-ALBERT PAROD

Né à Quingey (Doubs).



DE LA MAGNÉSIE

VINAIGRES MÉDICINAUX

PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1868

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur,
Buignet, professeur titulaire,
Chatin, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM.	BUSSY	Chimie inorganique.
	BERTHELOT	Chimie organique.
	LECANU	Pharmacie.
	CHEVALLIER	Pharmacie.
	CHATIN	Botanique.
	A. MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
	N..	Toxicologie.
	BUIGNET	Physique.
	PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Régnauld.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MES PARENTS

A MES AMIS

A M. FOURQUET,

PHARMACIEN

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES.

1° Hydrocarbonate de magnésie pesant;
2° Magnésie calcinée ;
3° Hydrate de magnésie ;
4° Tablettes de magnésie ;
5° Essai de la magnésie.

GALÉNIQUES.

1° Vinaigre camphré ;
2° Vinaigre scillitique ;
3° Vinaigre rosat ;
4° Vinaigre distillé ;
5° Essai du vinaigre.

DE LA MAGNÉSIE

MgO

La magnésie était connue autrefois sous les noms de *terre amère*, *terre talqueuse*. On la vendait à Rome comme une panacée universelle; sa préparation était un secret. Vers l'année 1745, cette poudre, considérée jusqu'alors comme de la chaux, fut préparée à l'aide du sel d'Epsom, et, en 1755, Black prouva qu'elle constituait une nouvelle espèce de terre.

Elle est pulvérulente, blanche, insipide, inodore, infusible, et d'une densité de 2,3. Une partie se dissout dans 5,142 parties d'eau froide et dans 36,000 p. d'eau bouillante. Elle sature bien les acides, est faiblement alcaline, et verdit le sirop de violettes. En contact avec l'eau, elle s'hydrate lentement. Exposée à l'air, elle absorbe à la fois l'acide carbonique et l'humidité.

Elle est fixe et infusible au feu de forge; on peut cependant la fondre et même la volatiser en réunissant l'action calorique d'une forte lentille et celle d'une pile (M. Despretz).

La magnésie existe dans la nature; on lui donne alors le nom de *Magnésie hydratée ou native*, *Gurh magnésien*, *Talc hydraté*. Elle a été trouvée à cet état dans l'île d'Unst (îles Shetlands) et à Hoboken (Etat de New-Jersey).

Elle existe aussi dans la nature en combinaison avec l'acide carbonique, le chlore, etc. A l'état de carbonate uni au calcaire, elle constitue la dolomie; avec l'acide silicique; elle forme de nombreux silicates simples ou composés. Son radical, le *Magnésium*, isolé en 1828, par M. Bussy, et obtenu industriellement, en 1856, par MM. Sainte-Claire Deville et Caron, est un métal alcalin, d'un

blanc d'argent, d'une densité de 1,75. Il est remarquable par l'éclat avec lequel il brûle à l'air. C'est un métal lumineux, dont les propriétés éclairantes sont susceptibles d'applications variées.

Le magnésie est employée en médecine sous différentes formes; d'abord à l'état d'hydrocarbonate de magnésie.

On obtient artificiellement ce produit en décomposant une dissolution de sulfate de magnésie par une de carbonate de soude, lavant le précipité et le faisant sécher. En Angleterre on l'obtient par précipitation de l'eau des fontaines d'Egra et de Sedlitz.

Selon Bucholz, pour obtenir un hydro-carbonate de magnésie pesant, il faut mêler un soluté bouillant de 4 p. de sulfate de magnésie dans 24 p. d'eau, avec un autre également bouillant de 4 p. 3/4 de carbonate de soude dans 14 p. d'eau, et faire bouillir quelques minutes. Si l'on opère à froid, et qu'on augmente la dose de carbonate de soude de 2 p., on obtient un hydro-carbonate de magnésie léger. Le carbonate pesant et le carbonate léger paraissent ne pas avoir la même composition, car il résulte de plusieurs analyses que le premier a pour formule MgO, HO (3 MgO, CO^2)+ 3 Aq, et le second MgO, HO (4 MgO, CO^2)+ 5 Aq.

Le carbonate de magnésie est insipide, inodore, et presque insoluble dans l'eau; il se dissout dans 2,500 p. de ce liquide à 18° et dans 9,000 p. à 100°.

La magnésie calcinée, dont la formule est MgO, s'obtient en calcinant de l'hydrocarbonate de magnésie léger dans un creuset jusqu'à dégagement complet de l'eau et de l'acide carbonique qu'il renferme. Comme la magnésie est très-légère, on est obligé d'opérer sur des volumes considérables, et l'on ne trouve pas facilement des creusets d'une capacité convenable; on les remplace avantageusement par des vases de terre non vernissés, nommés *camions*, de 3 litres de capacité environ; on en renverse deux l'un sur l'autre, et on les assujettit dans cette position au moyen d'un fil de fer assez fort. Le vase supérieur doit être percé dans son fond d'une ouverture. L'ensemble de ces deux vases ainsi

disposés représente un grand creuset couvert, renflé à sa partie moyenne; on y met le carbonate de magnésie préalablement pulvérisé par frottement sur un tamis de crin; on le place dans un fourneau convenable, et l'on chauffe de manière à le porter au rouge naissant, en évitant une trop haute température, qui aurait pour effet de rendre la magnésie plus dense et moins facilement soluble dans les acides.

La magnésie est suffisamment calcinée lorsque, projetée après son refroidissement dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, elle s'y dissout sans effervescence. Elle doit être très-blanche et très-légère.

Si l'on voulait obtenir une magnésie dense, il faudrait, au lieu d'employer la magnésie blanche du commerce, calciner le carbonate obtenu par double décomposition au sein de l'eau bouillante.

La magnésie est employée aussi à l'état hydraté. Pour l'obtenir sous cette forme on délaye la magnésie dans 20 ou 30 fois son poids d'eau distillée, on porte le mélange à l'ébullition, qu'on maintient pendant vingt minutes. On jette le tout sur une toile et on laisse égoutter, La toile retient l'hydrate de magnésie à l'état humide; il suffira, pour le sécher, de le porter dans une étuve chauffée à 50°, et de l'y maintenir jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids. L'hydrate de magnésie ainsi préparé renferme $\frac{31}{100}$ d'eau.

La magnésie hydrocarbonatée est employée sous forme de pastilles. Pour cela on l'associe avec le sucre blanc et un mucilage de gomme adragante, et on fait des tablettes du poids de 1 gramme. Chaque tablette contient 0 gr. 20 d'hydrocarbonate de magnésie.

ESSAI DE LA MAGNÉSIE.

La magnésie provenant d'nn carbonate ferrugineux peut contenir un peu de fer, dont la présence se signale par le précipité blanc jaunâtre qu'une solution acide de cette magnésie donne avec

l'ammoniaque. Le magnésie préparée dans des vases de fer acquiert une belle couleur rose. Si on verse du cyanure jaune dans une dissolution de cette magnésie, on a un précipité blanc ou bleu, qui accuse la présence du fer.

La magnésie est quelquefois mélangée, entre autres substances, de chaux et d'alumine. Pour reconnaître l'alumine on dissout la magnésie dans l'acide chlorhydrique; puis on verse dans la dissolution de la potasse, qui donne un précipité blanc d'alumine; ce précipité se redissout dans un excès de potasse. La liqueur filtrée et saturée par un acide donne un précipité d'*alumine*.

Pour déceler la chaux contenue dans la magnésie, et qui provient de carbonate de chaux mélangé au carbonate de magnésie, on verse dans la dissolution de magnésie du bichlorure de mercure qui donne un précipité jaunâtre. L'oxalate d'ammoniaque y produit un précipité d'oxalate de chaux. On peut simplement triturer la magnésie avec un peu de sublimé corrosif; si elle contient de la chaux, la masse prend une couleur jaunâtre; en outre, la magnésie mélangée de chaux s'échauffe considérablement lorsqu'on la délaye avec de l'eau, ce qui n'a jamais lieu avec la magnésie pure.

DOSAGE DE LA MAGNÉSIE PURE.

Pour doser la magnésie on profite de l'insolubilité du phosphate ammoniaco-magnésien, qui a pour formule $AzH^3,HO,2MgO,PhO^5,6HO$. Pour cela on introduit dans la dissolution du sel à analyser du chlorhydrate d'ammoniaque, en quantité suffisante pour redissoudre le précipité qui se forme. On mélange alors la liqueur limpide avec un excès d'une dissolution de phosphate de soude. On agite fortement avec une baguette de verre, sans toucher les parois du vase, que l'on recouvre ensuite d'une plaque de verre; avant de filtrer, on laisse déposer pendant vingt-quatre heures dans un endroit chaud. On enlève les dernières portions du précipité qui restent dans le vase en les reprenant avec une petite

quantité du liquide filtré. Après la filtration, il faut examiner si la liqueur ne se trouble plus par l'agitation. Quand tout le précipité est recueilli, on laisse égoutter, on remplit le filtre avec de l'eau contenant le cinquième de son volume d'ammoniaque; lorsque le liquide est complétement filtré, on recommence ce lavage quatre ou cinq fois; l'opération est terminée quand une goutte de liquide filtré, évaporée sur une lame de platine, ne laisse pas de dépôt appréciable. Le précipité, après parfaite dessiccation, doit être enlevé du filtre aussi exactement que possible, et calciné graduellement jusqu'au rouge vif dans un creuset de platine couvert. Le filtre doit être incinéré à part. On réunit au précipité les cendres provenant du filtre, on chauffe de nouveau le creuset muni de son couvercle, et on pèse après le refroidissement. De la quantité de phosphate ammoniaco-magnésien obtenu, on réduit facilement, au moyen des équivalents, la quantité de magnésie pure contenue dans le sel à analyser. Il importe surtout que l'eau destinée à laver le précipité contienne de l'ammoniaque, et que le lavage ne soit pas prolongé plus qu'il n'est nécessaire (MM. Fresséniuset Chancel).

VINAIGRES MÉDICINAUX

OXÉOLÉS (Chéreau), ACÉTOLÉS ACÉTOLATURES (Béral).

Les vinaigres médicinaux résultent de l'action dissolvante du vinaigre sur une ou plusieurs substances médicamenteuses.

Le vinaigre est obtenu par la fermentation acide des liqueurs contenant de l'alcool, telles que le vin, la bière, le cidre, etc.

A Orléans où se fabrique le meilleur vinaigre, et dans la Meurthe, on suit pour le préparer le procédé suivant : On dispose, dans une pièce dont la température est de 25 à 30°, plusieurs rangées de tonneaux. On se sert de préférence pour cette opération de tonneaux ayant déjà servi, parce qu'ils sont imprégnés d'un ferment (mère du vinaigre) qui active l'acétification. Ces tonneaux sont percés à leur partie supérieure de deux trous, destinés l'un au passage de l'air et l'autre à l'introduction du liquide.

On verse dans chaque tonneau une certaine quantité de vinaigre bouillant, puis tous les huit jours on y introduit 10 à 12 litres de vin généreux, c'est-à-dire contenant au moins 11 pour 100 d'alcool, filtré sur des copeaux de hêtre. Au bout de quinze jours, l'acétification est complète. On soutire alors la moitié du vinaigre de chaque tonneau, et on recommence avec du nouveau vin.

Voici de quelle manière se produit l'acétification, c'est-à-dire la transformation de l'alcool $C^4H^6O^2$ en acide acétique $C^4H^3O^3,HO$: l'alcool contenu dans le vin, en passant sur les copeaux de hêtre, se divise et subit le contact de l'air par un grand nombre de points ; il s'empare de l'oxygène de cet air, et on obtient de l'eau et de l'acide acétique, ainsi qu'il résulte de l'équation suivante :

$$C^4H^6O^2+O^4=C^4H^3O^3,\ HO+2HO.$$

La mère du vinaigre et le vinaigre introduit à l'avance dans les tonneaux favorisent et achèvent l'acétification ainsi commencée.

Cependant le passage du vin au vinaigre est, suivent M. Liebig, un phénomène plus compliqué : la première action de l'air se porte sur l'hydrogène seulement. Il en résulte un nouveau corps, nommé Aldéhyde ou Alcool deshydrogéné $C^4H^4O^2$, qui ne diffère de l'alcool $C^4H^6O^2$ qu'en ce qu'il contient un tiers d'hydrogène en moins. Le second effet est la transformation de l'Aldéhyde $C^4H^4O^2$ en acide acétique. Une nouvelle proportion d'hydrogène est brûlée et une proportion d'oxygène de l'air se fixe pour constituer l'acide acétique, car on a :

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^3O^3, HO.$$

Dans le Nord, on fait plus particulièrement usage de vinaigre provenant de la fermentation acétique de la bière, du cidre et du poiré. Ces vinaigres portent les noms de vinaigre de bière, de cidre ou de poiré, selon le liquide d'où ils tirent leur origine. Ils sont peu riches en acide acétique, et par conséquent d'une conservation plus difficile.

Dans la préparation des vinaigres médicinaux on se sert de vinaigre blanc de préférence au vinaigre rouge, qui se conserve moins bien, et on assure encore mieux leur conservation en y ajoutant de l'acide acétique.

On prépare les vinaigres médicinaux par macération ou par distillation.

Les vinaigres médicinaux préparés par macération sont principalement: le vinaigre camphré, le vinaigre scillitique, le vinaigre rosat, le vinaigre framboisé et le vinaigre antiseptique ou des quatre voleurs.

Les vinaigres distillés sont peu employés en médecine, si ce n'est le vinaigre distillé simple. Pour l'obtenir, on place dans une cornue de verre munie d'une allonge et d'un récipient du vinaigre blanc ou rouge, et on distille de manière à retirer en produit les trois quarts du vinaigre dont on s'est servi. Si on poussait plus loin l'opération, on brûlerait la matière restée dans la cornue.

Le premier produit qui passe à la distillation est peu acide, mais très-suave; il contient, dit-on, un peu d'éther acétique, provenant de la réaction de l'acide acétique sur l'alcool. A mesure que l'opération avance, les produits deviennent plus acides, et, sur la fin, ils ont une odeur empyreumatique assez désagréable qu'ils perdent à la longue ; on peut les en priver tout d'un coup, en les exposant au froid.

ESSAI DU VINAIGRE.

Le vinaigre de vin est composé de : eau, acide acétique, alcool en petite quantité, bitartrate de potasse, tartrate de chaux, matière extractive, matière colorante, sulfate de potasse et clorure de potassium en petites quantités.

Pur et préparé avec du vin de bonne qualité il est clair, limpide, d'un jaune fauve et assez foncé, d'une saveur franchement acide et qui plaît au goût. Il a une densité de 1,018 à 1,020, marque 2°,50 à 2°,75 Baumé. Il se trouble légèrement par le chlorure de baryum, l'oxalate d'ammoniaque, le nitrate d'argent. Il ne contient pas de substance métallique. Il renferme environ 2 gr. 25 de crème de tartre par litre.

On y ajoute les acides sulfurique, cholidrique, azolique, tartrique et oxalique, etc., afin de lui donner plus de force.

Pour y reconnaître la présence de l'acide sulfurique plusieurs moyens peuvent être employés : 1° On fait évaporer du vinaigre au 1/8 de son volume, on laisse refroidir, et on traite le résidu par cinq ou six fois son volume d'alcool à 95°; on filtre la liqueur, on y ajoute de l'eau distillée; on chasse l'alcool par évaporation, et on traite le soluté aqueux par l'azotate de baryte. Il se forme du sulfate de baryte, dont le poids donne les proportions de l'acide qu'il renferme. L'emploi de l'alcool a pour but d'enlever l'acide sulfurique et de laisser les sulfates que le vinaigre peut contenir naturellement.

2° On prend un vase de porcelaine, on le recouvre d'une dissolution sucrée; on y fait couler du vinaigre et on chauffe le vinaigre à une température inférieure à celle où le sucre se convertit en caramel. Si le vinaigre contient de l'acide sulfurique, le sucre sur le point touché est carbonisé, et la tache charbonneuse est d'autant plus intense que la quantité d'acide sulfurique est plus grande (Runge).

3° On chauffe le vinaigre soupçonné avec une solution de chlorure de calcium; s'il n'est pas monté par l'acide sulfurique, il n'y aura pas de précipité; dans le cas contraire, on aura par refroidissement un précipité de sulfate de chaux. On peut découvrir ainsi 1/1000 d'acide sulfurique (Bœttger).

Pour décéler l'acide chlorhydrique on distillera le vinaigre et on y versera de l'azotate d'argent. On aura, si le vinaigre a été falsifié par cet acide, un précipité de chlorure d'argent.

Pour décéler l'acide azotique, on sature une partie du vinaigre par le carbonate de potasse, et on évapore à siccité. Le résidu, traité par cinq ou six fois son poids d'alcool à 40°, laisserait un sel blanc dans lequel on reconnaît la présence de l'azotate de potasse si le vinaigre était falsifié.

Lorsqu'un vinaigre est additionné d'acide sulfurique, chlorhydrique ou azotique, on découvre aisément la fraude en délayant, dans un décilitre de vinaigre soupçonné, 0 gr. 5 de fécule de pomme de terre et faisant bouillir pendant vingt-cinq ou trente minutes. Si le vinaigre ne contient que de l'acide acétique, il n'aura pas désagrégé la fécule au point où elle cesse de bleuir par l'iode; l'addition de ce réactif dans le liquide refroidi donne une coloration bleue intense. Si cette couleur ne se manifeste pas, on doit en conclure que le vinaigre renferme un acide étranger. Or il suffit de 2 ou 3 millièmes d'acide sulfurique pour produire la désagrégation de la fécule, et sa conversion en dextrine, puis en glucose, dépourvus de la faculté de prendre une teinte bleue au contact de l'iode (Payen).

On peut reconnaître la falsification des vinaigres par l'acide tartrique, d'abord par l'évaporation. A cet effet, on fait évaporer aux 3/4 le vinaigre suspect, on laisse refroidir, et on verse le liquide ainsi concentré et filtré, s'il est nécessaire, dans une solution concentrée de chlorure de potassium. Si le vinaigre est pur, il n'y a pas formation de cristaux, dus à la crème de tartre; s'il est mêlé d'acide tartrique, ces cristaux se déposent sur les parois du vase dans lequel on opère; lorsqu'il y a peu d'acide tartrique, la formation de la crème de tartre est plus lente; on l'active alors par l'agitation.

On décèle aussi la présence de l'acide tartrique dans le vinaigre en saturant celui-ci par la potasse, versant ensuite le liquide saturé dans la solution d'un chlorure, celui de baryum ou de calcium. Si le vinaigre contient de l'acide tartrique, on obtient un précipité de tartrate de chaux ou de baryte, qu'on n'obtiendrait pas si l'on agissait avec du vinaigre pur.

La falsification du vinaigre par l'acide oxalique est très-rare. Pour en reconnaître la présence il n'y a qu'à saturer le vinaigre par l'ammoniaque, et essayer la liqueur saturée par le chlorure de calcium, qui donnerait à l'instant un précipité d'oxalate de chaux, si le vinaigre contenait de l'acide oxalique.

DOSAGE DU TARTRE ET DE L'ACIDE ACÉTIQUE DES VINAIGRES.

Le vinaigre de vin doit nécessairement renfermer du tartre, qu'on y ajoute quelquefois par fraude. Il est donc de la plus grande importance d'en rechercher la présence et la proportion. Pour cela on en pèse une certaine quantité dans une capsule de porcelaine et on évapore à feu nu, lentement, et à siccité, de manière à incinérer le résidu, qui est composé alors de carbonate de potasse, et d'une petite quantité de carbonate de chaux. On traite par l'eau, qui dissout le carbonate de potasse et laisse le carbonate de chaux. On filtre, et on lave le filtre; on a alors une liqueur

contenant du carbonate de potasse; l'opération est alors réduite à un essai alcalimétrique.

De la quantité de carbonate de potasse obtenue, on déduit facilement, au moyen des équivalents, la quantité de tartre contenue dans le vinaigre.

Les vinaigres de bière, de cidre, de poiré, ne contiennent pas de tartre, ce qui permet de les distinguer du vinaigre de vin; en outre le vinaigre de vin, traité par le sous-acétate de plomb, donne un précipité blanc; tandis que les vinaigres de cidre et de bière donnent des précipités colorés en gris jaunâtre.

Pour connaître la quantité d'acide acétique contenu dans un vinaigre, préalablement reconnu exempt de tout acide étranger, on a indiqué: 1° l'emploi d'un instrument nommé pèse-vinaigre, acétimètre; 2° la capacité de saturation du vinaigre, c'est-à-dire la faculté qu'il possède de saturer une quantité plus ou moins grande de soude caustique (Descroizilles), de craie ou carbonate de chaux (M. Bussy), de carbonate de potasse (M. Soubeiran), de carbonate de soude (M. Chevallier), etc.

Le pèse-vinaigre, donnant seulement la densité du liquide, doit être rejeté. On fait alors usage de la saturation pour doser l'acide acétique contenu dans le vinaigre. On se sert d'une solution de soude caustique titrée. Pour la titrer, on en prend par exemple: 20 centim. c. qu'on met dans un vase à précipité avec 190 centimètres c. d'eau distil. et quelques gouttes de teinture de tournesol. On remplit ensuite la burette alcalimétrique avec la solution d'acide sulfurique au dixième, et on l'ajoute goutte à goutte dans le vase à précipité; quand la liqueur bleue passe au rouge, on lit le nombre de divisions employées, soit par exemple 68; ces 68 divisions représentent 34 centimètres.

D'autre part, on verse de nouveau dans le vase à précipité 20 centimètres de la dissolution alcaline, 190 centimètres d'eau distillée, et on colore avec quantité suffisante de teinture de tournesol. On ajoute ensuite 10 centimètres c. du vinaigre à essayer,

quantité insuffisante pour saturer la solution alcaline; par conséquent, après avoir ajouté ce vinaigre, la liqueur ne passe pas au rouge. Au moyen de la liqueur alcalimétrique, c'est-à-dire de la solution d'acide sulfurique au dixième, on peut amener la liqueur au rouge. Pour cela on remplit de cette liqueur alcalimétrique la burette déjà employée, et ou ajoute goutte à goutte cette solution dans le vase à précipité, jusqu'à ce que la liqueur passe au rouge. On lit alors le nombre de divisions employées pour achever la saturation, soit : 52; ces 52 divisions représentent 26 centimètres c.

La différence entre 34 et 26, c'est-à-dire 8, est proportionnelle à la quantité d'acide acétique cherchée. On aura donc cette quantité au moyen des équivalents, et par une simple proportion. Or, l'équivalent de l'acide sulfurique monohydraté est 49, et celui de l'acide acétique est 60. On peut donc poser la proportion suivante :

$$\frac{49}{60} = \frac{8}{x} \text{ d'où } x = 9{,}79.$$

On voit donc que le vinaigre pur employé pour faire l'essai contient 9,79 pour 100 d'acide acétique pur. (Jaillard, *Journal de Pharmacie*, 1864.)



Vu, Bon à imprimer,

Le Directeur de l'Ecole de pharmacie,

BUSSY.

Vu et permis d'imprimer,

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.